

DERWENT-ACC-NO: 1974-52201V

DERWENT-WEEK: 200394

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purifying gas washing liquid contg. fluorine -  
using polystyrene anion exchanger regenerated by  
potassium liquor

PATENT-ASSIGNEE: MATO THOMEK & MARTEN OHG [MATON]

PRIORITY-DATA: 1973DE-2300129 (January 3, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 2300129 A	July 11, 1974	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B01D015/04, B01D047/00 , C02C005/08

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2300129A

BASIC-ABSTRACT:

Waste gas or air contg. fluorine is purified in a gas washer incorporated in the discharge line; the water from this washser is recirculated through a cycle where at least part of the dissolved harmful constituents is removed. This circuit contains  $\geq 1$  e.g. two anion exchangers which are regenerated at intervals using potassium liquor (KOH); calcium hydroxide is added to the calcium salts resulting from this regeneration and the mixt. is passed to a reaction unit, where the calcium salts together with the KOH are pptd. the calcium salts pref. being collected in a filter.

TITLE-TERMS: PURIFICATION GAS WASHING LIQUID CONTAIN FLUORINE  
POLYSTYRENE ANION  
EXCHANGE REGENERATE POTASSIUM LIQUOR

DERWENT-CLASS: E36 J01

CPI-CODES: E31-B; J01-D04; J01-E02A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C810 A940 C730 C100 C803 C806 C807 C805 C804 C801  
A220 C009 N160 N000 M720 M740 M750 M411 M417 M424  
M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A200 A220 A940 A990 C000 C009 C100 C730 C801 C803  
C804 C805 C806 C807 C810 M411 M417 M424 M720 M740  
M750 M903 N000 N160

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Int. Cl.:

B 01 d, 47/00

B 01 d, 15/04

C 02 c, 5/08

Deutsche Kl.:

12 e, 2/01

12 d, 1/03

85 c, 1

10

11

# Offenlegungsschrift 2 300 129

21

Aktenzeichen: P 23 00 129.8

22

Anmeldetag: 3. Januar 1973

43

Offenlegungstag: 11. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Reinigen fluorhaltiger Abluft und Abgase

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: MATO Thomek & Marten oHG, 8901 Neusäß

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Thomek, Friedhelm; Poloczec, Andreas; 8901 Neusäß

DT 2300129

Dipl.-Ing.  
Rudolf Busselmeier

2300129

Dipl.-Ing.  
Rolf Charrier  
Patentanwälte  
8900 Augsburg 31. Postfach 242  
Rehlingenstraße 8  
Postcheckkonto: München Nr. 74539

6272/02/Ch/fi

Augsburg, 2. Januar 1973

MATO  
Thomek & Marten OHG

8901 Neusäss  
Jahnstraße 27

Verfahren zum Reinigen fluorhaltiger  
Abluft und Abgase

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen fluorhaltiger Abluft und Abgase mit einem in eine Abgasstrecke eingeschalteten Gaswäscher, der die Schadstoffe aus den Abgasen auswäscht und das Wasser des Gaswäschers in einem Kreislauf zirkuliert, in welchem mindestens ein Teil der Schadstoffe dem Wasser entzogen wird.

Zum Reinigen von Abluft und von Abgasen ist es bereits bekannt, Gaswäscher zu verwenden, in welchen die Schadstoffe aus der Abluft bzw. aus den Abgasen ausgewaschen werden. Das mit Schadstoffen angereicherte Wasser zirkuliert in einem Wasserkreislauf, in welchem Filter zum Abscheiden der Feststoffe angeordnet sind. Zur Vermeidung einer zu hohen Konzentration an löslichen Schadstoffen wird stets ein Teil des zirkulierenden Wassers als

- 2 -

409828/0936

Abwasser abgeführt und dieser Teil durch Frischwasser ersetzt. Dies führt dazu, daß nunmehr anstelle der Luft das Abwasser mit Schadstoffen in unzulässiger Weise verunreinigt ist. Dieses Verfahren versagt, sobald große Mengen an löslichen Schadstoffen anfallen. Bei Ziegeleien, Gießereien, Galvanikbetrieben und bei der Müllverbrennung treten als Schadstoffe in erster Linie Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff auf. Daneben sind es Oxyde des Stickstoffs und des Phosphors, deren Beseitigung Schwierigkeiten bereitet.

Zum Auswaschen der Schadstoffe aus der Abluft oder den Abgasen wird beispielsweise ein Gerät verwendet, bei welchem am Einlauf einer Düse Wasser fein versprüht der Abluft bzw. den Abgasen zugegeben wird. Am Ende der Düse ist ein Abscheider vorgesehen, in welchem die Abluft bzw. die Abgase vom Wasser getrennt werden. Bei einer derartigen Gaswaschanlage ist die Anreicherung des Wassers mit löslichen Schadstoffen insbesondere problematisch, da mit zunehmender Schadstoffkonzentration die Aufnahmefähigkeit des versprühten Wassers abnimmt. Es kann hierbei sogar der Effekt auftreten, daß bei sehr heißen Abgasen im versprühten Wasser enthaltene Schadstoffe aus diesem verdünnten Wasser ausgetrieben werden, was bedeutet, daß die Abgase zusätzlich mit gasförmigen Schadstoffen beladen werden. Man ist daher gezwungen, möglichst Frischwasser zu versprühen, wodurch der Wasserverbrauch <sup>sehr</sup> verheerend wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei welchem die im Wasserkreislauf enthaltenen wasserlöslichen Schadstoffe

dem Kreislauf entzogen und als ungiftige Salze ausgeschieden werden.

Bei einem Verfahren der eingangs genannten Art wird dies erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß in den Wasserkreislauf mindestens ein Anionenaustauscher geschaltet ist, der in Abständen durch Kalilauge (KOH) regeneriert wird, wobei die so erhaltenen Kaliumsalze unter Beigabe von Kalziumhydroxyd einer Reaktionsstrecke zugeführt werden und die dabei erhaltenen Kalziumsalze mit der Kaliumlauge ausgeschieden werden. Vorzugsweise können die Kalziumsalze in einem Filter gesammelt werden. Als wirkungsvoll haben sich Anionenaustauscher auf der Basis von Styrol bewährt. Vorzugsweise werden zwei derartige Anionenaustauscher parallel geschaltet und nur jeweils ein Austauscher mit Kalilauge regeneriert, so daß ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet ist.

Die Figur zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die mit Schadstoffen beladenen Abgase werden einem Gaswäscher 1 zugeführt. Dieser Gaswäscher 1 weist mehrere Düsen 2 am Eingang eines düsenförmigen Kanals 3 auf. In diesen Düsen 2 wird Wasser versprüht, welches mit den Schadstoffen beladen wird. Im Abscheider 4, der aus einem größeren Wasserbecken besteht, werden die gereinigten Abgase vom Wasser getrennt, das nunmehr mit den Schadstoffen beladen ist. Das Wasser vom Abscheider 4 gelangt in ein Schmutzfilter 5, in welchem die Feststoffe abgeschieden werden. Sodann gelangt das Wasser

durch mindestens einen der Anionenaustauscher 6,6'. Von den Anionenaustauschern kommt das Wasser in einen Auffangbehälter 7. Vom Auffangbehälter 7 gelangt ein Teil des Wassers zu den Düsen 2, während das übrige Wasser zurückgeführt wird in den Wasserbehälter des Abscheiders 4. Eine Frischwasserleitung 8 ersetzt das verlorengegangene Wasser durch Frischwasserzufuhr in den Auffangbehälter 7. Die Frischwasserleitung ist weiterhin verbunden mit dem Einlauf der Anionenaustauscher 6, 6', so daß diese von Zeit zu Zeit mit Frischwasser durchspült werden können. Mit dem Einlauf der Anionenaustauscher 6,6' verbunden ist auch ein Behälter 9 für Kalilauge.

Ist einer der Anionenaustauscher 6,6' zu regenerieren, wird er vom normalen Wasserkreislauf abgeschaltet und dem zu regenerierenden Anionenaustauscher wird Kalilauge zugeführt. Die sich ergebenden Reaktionsprodukte gelangen vom Auslauf des zu regenerierenden Anionenaustauschers zu einer Reaktionsstrecke 10, wobei gleichzeitig am Anfang der Reaktionsstrecke Kalziumhydroxyd beigegeben wird, das in einem Behälter 11 bevorratet ist. Die am Ende der Reaktionsstrecke vorhandenen Kalziumsalze werden in einem Feinfilter 12 gesammelt, während Wasser und Kalilauge als Abwasser abgeführt werden.

Die auftretenden Reaktionen werden nachfolgend anhand von Schwefeldioxyd, Salzsäure, Schwefeltrioxyd und Fluorwasserstoff erläutert. Die Gleichung I stellt die Reaktion des entsprechenden Schadstoffs mit Wasser dar, die auftritt, wenn der Schad-

409828/0936

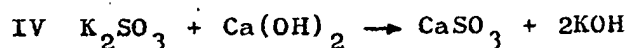
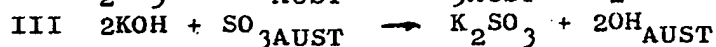
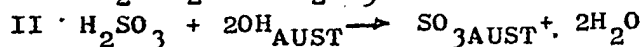
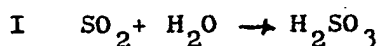
ORIGINAL INSPECTED

2300129

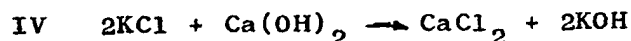
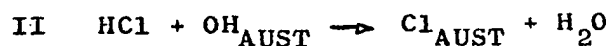
stoff mit dem Wasser in Berührung kommt. Die Gleichung II stellt die Reaktion im Austauscher 6,6' dar, wobei jeweils die Anionen gegen Hydroxylionen OH ausgetauscht werden.

Bei der anschließenden Regeneration gemäß Gleichung III wird Kalilauge KOH zugeführt, so daß sich Kaliumsalze bilden, wobei gleichzeitig Hydroxylionen von neuem an das Austauschermaterial angelagert werden. Teilweise sind diese Kaliumsalze löslich und giftig, was insbesondere für Kaliumfluorid gilt. Deshalb wird in der Reaktionsstrecke 10 eine Reaktion gemäß Gleichung IV durchgeführt, wobei Kalziumhydroxyd den Kaliumsalzen beigegeben wird, so daß das Kalium ausgetauscht wird gegen Kalzium. Auf diese Weise entstehen Kalziumsalze und Kalilauge, wobei letztere unbedenklich in verdünntem Maße dem Abwasser beigegeben werden kann.

#### Schwefeldioxyd



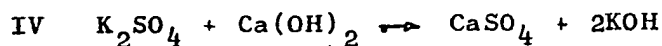
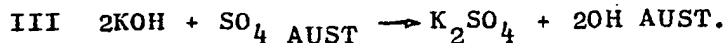
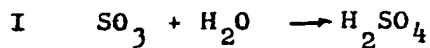
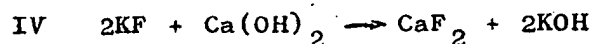
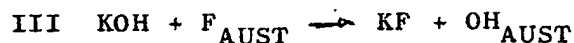
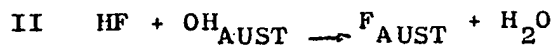
#### Salzsäure



409828/0936



2300129

SchwefeltrioxydFluorwasserstoff

Entsprechend laufen die Reaktionen ab, wenn Carbonationen  $\text{CO}_3$ , Hydrocarbonationen  $\text{HCO}_3$ , Nitrationen  $\text{NO}_3$  und Phosphationen  $\text{PO}_3$  vorliegen.

Bei Versuchen wurde als Austauschermaterial verwendet "Kastell A 500 LAV 21" welches aus Styrol besteht. Die Konzentration der Chlorionen am Einlauf zu den Anionenaustauschern lag zwischen 55 mg/L und 1.400 mg/L. Die Chlorionenkonzentration am Auslauf der Anionenaustauscher lag zwischen 6,5 mg/L und 9,5 mg/L. Die Konzentration der Sulfitionen  $\text{SO}_3$  betrug am Einlauf der Anionenaustauscher zwischen 132,3 mg/L und 2.457 mg/L.

- 7

409828/0936

Am Auslauf der Anionenaustauscher wurde eine Sulfitionenkonzentration zwischen 0,1 mg/L und 0,2 mg/L gemessen. Die Konzentration an Fluorionen lag am Einlauf der Anionenaustauscher zwischen 9,5 mg/L und 95 mg/L. Am Auslauf der Anionenaustauscher waren Fluorionen nicht mehr feststellbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht notwendigerweise auf Abgase und Abluft beschränkt, die Fluorwasserstoff enthält. Im Rahmen der Erfindung können auch Abgase und Abluft behandelt werden, bei denen kein Fluor enthalten ist. Das Hauptanwendungsgebiet wird jedoch bei fluorhaltigen Gasen liegen, da die Beseitigung des Fluors von besonderer Problematik ist.

2300129

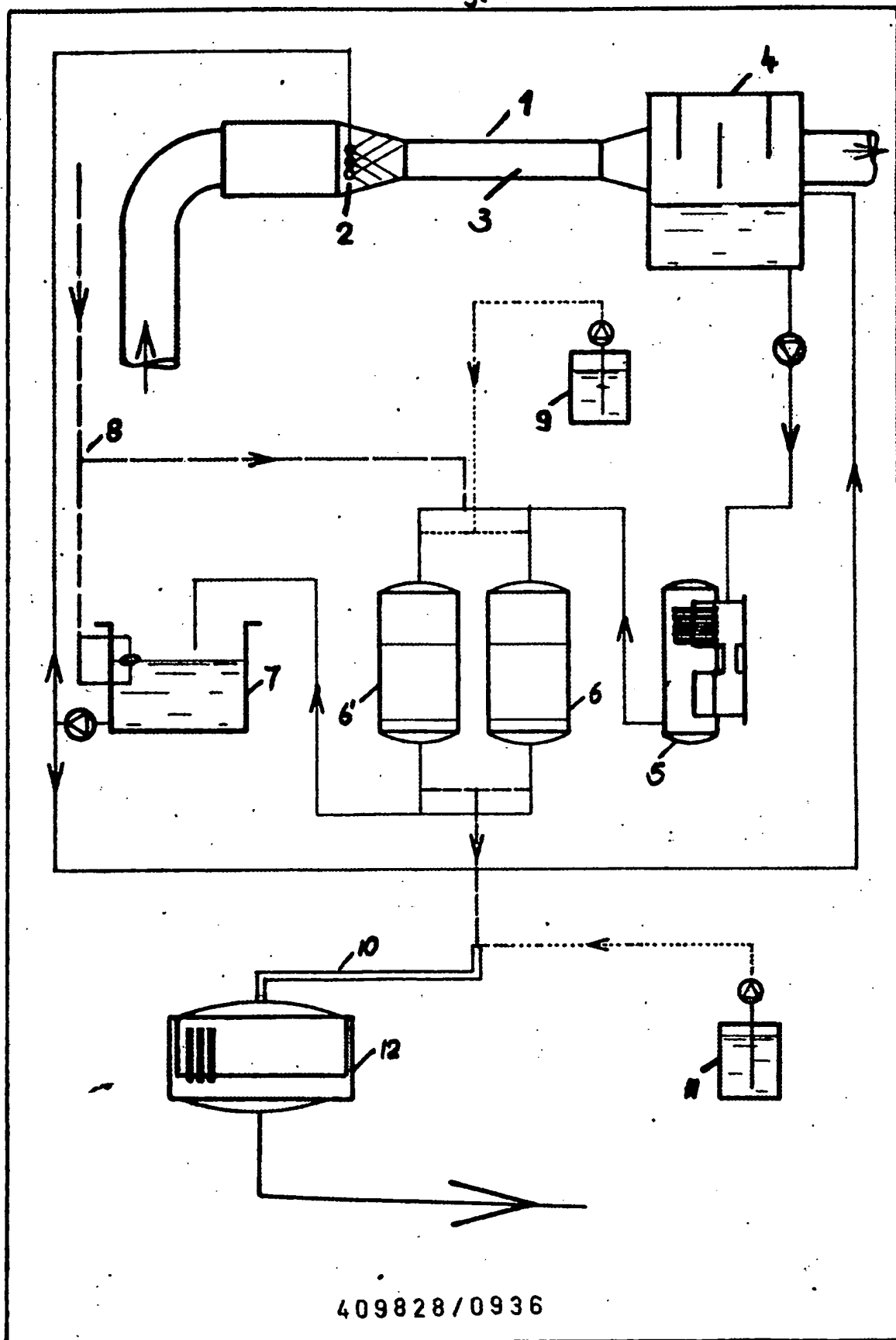
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Reinigen fluorhaltiger Abluft und Abgase mit einem in eine Abgasstrecke eingeschalteten Gaswascher, der die Schadstoffe aus den Abgasen auswäscht und das Wasser des Gaswaschers in einem Kreislauf zirkuliert, in welchem mindestens ein Teil der Schadstoffe dem Wasser entzogen wird, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß in den Kreislauf mindestens <sup>ein</sup>V Anionenaustauscher geschaltet ist, der in Abständen durch Kalilauge regeneriert wird, wobei die so erhaltenen Kaliumsalze unter Beigabe von Kalziumhydroxyd einer Reaktionsstrecke zugeführt werden und die dabei erhaltenen Kalziumsalze mit der Kaliumlauge ausgetauscht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Kalziumsalze in einem Filter gesammelt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der Anionenaustauscher aus Styrol besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß 2 Anionenaustauscher parallel geschaltet sind und nur jeweils ein Austauscher mit Kalilauge regeneriert wird.

409828/0936

2300129

-9-



409828/0936